

51

Int. Cl.:

C 08 f, 27/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2025 313

Aktenzeichen: P 20 25 313.8

Anmeldetag: 23. Mai 1970

Offenlegungstag: 3. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum:

28. Mai 1969

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

828781

54

Bezeichnung:

Ungesättigte Polyester und Vinylpolyphosphonate enthaltende, polymerisierbare Zusammensetzungen und daraus hergestellte feuerhemmende Harze

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Stauffer Chemical Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Beil, Dr. W.; Hoeppener A.; Wolff, Dr. H. J.; Beil, Dr. H. C.; Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt-Höchst

72

Als Erfinder benannt:

Biranowski, Jerome Bruce, Bronx;
Weil, Edward David, Hastings-on-Hudson; N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

- ganz bestimmte Vinylphosphonate nötig
- Baureihe (Seite 2)
- in Bsp nur Form kenne
- keine Berücksichtigung i. d. verb. Gf.
- keine Markopartikel

11.70 009 849/1883

10/90

ORIGINAL INSPECTED

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

623 FRANKFURT AM MAIN-HÖCHST
ADELONSTRASSE 58

2025313

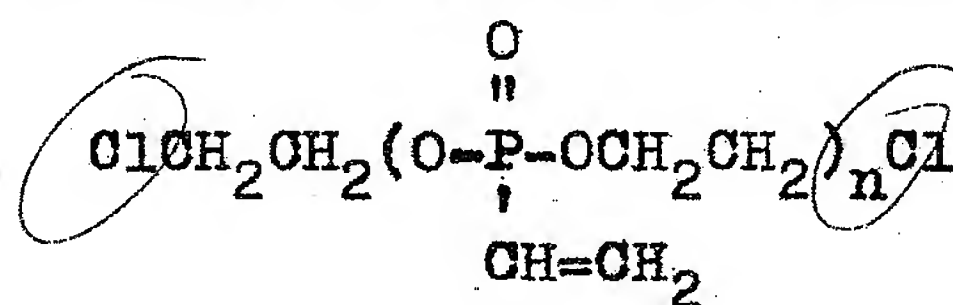
22. Mai 1970

Unsere Nr. 16 335

Stauffer Chemical Company
New York, N.Y., V.St.A.

Ungesättigte Polyester und Vinylpolyphosphonate enthaltende,
polymersierbare Zusammensetzungen und daraus hergestellte
feuerhemmende Harze

Die Erfindung betrifft neue polymerisierbare Zusammensetzungen und daraus erhaltene feuerhemmende Harzprodukte. Die polymerisierbaren Zusammensetzungen bestehen aus einem äthylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Polyester und vernetzenden, die $\text{CH}_2=\text{C}-$ Gruppe enthaltenden Verbindungen, von denen mindestens ein Teil Vinylpolyphosphonate der Formel



sind, in welcher n mindestens 2 ist.

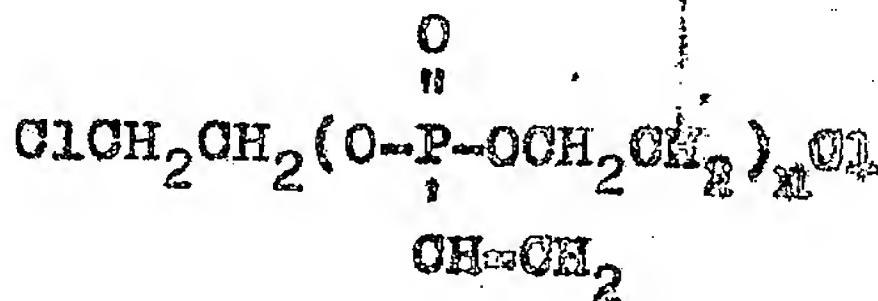
Die Polymerisation der erfindungsgemässen Zusammensetzungen liefert ein unlösliches, wärmehärtendes Harz mit feuerhemmenden Eigenschaften. Diese feuerhemmenden Eigenschaften gehen dabei nicht auf Kosten der wünschenswerten physikalischen Eigenschaften, welche äthylenisch ungesättigte, vernetzte Poly-

009849/1883

esterharze üblicherweise besitzen.

Die Vernetzung von äthylenisch ungesättigte Polyester mit Verbindungen, die eine $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ -Gruppe enthalten, ist seit langem bekannt, jedoch sind die bisher erhaltenen vernetzten Polyesterharzprodukte gewöhnlich hochentflammbare Materialien. Versuche, Phosphor enthaltende Verbindungen als Zusätze zu den Harzzusammensetzungen zu verwenden, haben zu einer Verringerung der Entflammbarkeit auf Kosten der begehrten physikalischen Eigenschaften der Harze geführt. Um die physikalischen Eigenschaften der vernetzten Harze zu verbessern, wurde im USA-Patent 3 163 627 vorgeschlagen, chemisch reaktiven Phosphor und $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ -Gruppen enthaltende Verbindungen als Vernetzungsmittel für äthylenisch ungesättigte Polyester zu verwenden, jedoch hat dies nur zu relativ weichen Harzen geführt. Gemäss der vorliegenden Erfindung wird ein neues Vernetzungsmittel verwendet, das eine Phosphor enthaltende Verbindung ist, die eine Vielzahl von $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ -Gruppen pro Molekül besitzt, Halogenatome aufweist und einen höheren Phosphorgehalt pro Gewichtseinheit hat als bisher bekannte Verbindungen. Die Verwendung der erfindungsgemässen Vernetzungsmittel führt zu einem gehärteten Polyesterharz, das relativ hart ist und feuerhemmende Eigenschaften besitzt. Diese harten Harze können z.B. im Bausektor überall dort eingesetzt werden, wo ein Harz mit feuerhemmenden Eigenschaften erwünscht ist.

Es wurde gefunden, dass eine polymerisierbare Zusammensetzung aus einem äthylenisch ungesättigten Polyester und $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ -Gruppen enthaltenden vernetzenden Verbindungen, von denen mindestens ein Teil aus Vinylphosphonatverbindungen der Formel (1)



009849/1883

ORIGINAL INSPECTED

wobei n mindestens 2 beträgt, bestehen, bei der Polymerisation ein feuerhemmendes, unlösliches, wärmehärtendes Harz liefert, welches Eigenschaften eines $\text{CH}_2=\text{C}=-$ vernetzten Polyesterharzes aufweist.

Die äthylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Polyester, die erfindungsgemäss verwendet werden können, sind die Ergebnisse der Polykondensation von aliphatischen Dihydroxi- oder Polyhydroxi-Verbindungen mit Dicarbonsäuren oder Anhydriden. Mindestens ein Teil der Dicarbonsäuren und -anhydride, die zur Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Polyester eingesetzt werden, muss aus äthylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder -anhydriden bestehen. Auch Gemische aus äthylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren und -anhydriden mit gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder -anhydriden, aromatischen Dicarbonsäuren oder -anhydriden oder deren Gemischen können zur Herstellung der erfindungsgemäss brauchbaren äthylenisch ungesättigten Polyester verwendet werden. Der Ausdruck "äthylenisch ungesättigte Polyester" soll auch die Alkydharze umfassen, die durch Einschluss von Fettsäuren, Rosinsäuren und dergleichen in den Polyester modifiziert sind. Die äthylenisch ungesättigten Polyester werden nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten Polyester müssen eine ausreichende äthylenische Unsättigung aufweisen, damit bei der Vernetzung ein Harz mit für den gewünschten Verwendungszweck geeigneten physikalischen Eigenschaften entsteht. Hierfür stehen dem Fachmann zahlreiche Harze mit ausreichender äthylenischer Unsättigung zur Verfügung.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren äthylenisch ungesättigten Polyester eingesetzten Dihydroxi- und Polyhydroxi-Verbindungen sind aliphatische Dihydroxi- und Polyhydroxi-Verbindungen, wie Äthylenglycol, Propylenglycol,

009849/1883

BAD ORIGINAL

Butylenglycol, Diäthylenglycol, Triäthylenglycol, Glycerin, Trimethyloläthan und dergleichen.

Die zur Herstellung der äthylenisch ungesättigten Polyesterharze verwendeten äthylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder -anhydride sind solche Verbindungen, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Dimethylmaleinsäure, Methylmaleinsäure und deren Anhydride.

Die äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und -anhydride können zum Teil durch gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren und -anhydride und durch aromatische Dicarbonsäuren, deren Anhydride oder Gemisch ersetzt werden.

Zu den gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren und -anhydriden, die als Ersatz für einen Teil der äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren in ungesättigten Polyestern verwendet werden, gehören solche Verbindungen, wie Bernsteinsäure oder deren Anhydrid, Glutaminsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure.

Zu den aromatischen Dicarbonsäuren und ihren Anhydriden, die als Ersatz für einen Teil der äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Anhydriden verwendet werden, gehören Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, deren Anhydride und dergleichen.

Die feuerhemmende Wirkung des in die Harzzusammensetzung erfindungsgemäss eingearbeiteten Phosphors kann dadurch verstärkt werden, dass die Harzzusammensetzung eine Chlor- oder Brom enthaltende Verbindung eingearbeitet erhält. Dies wird z.B. dadurch erreicht, dass das ungesättigte Polyesterharz aus einer Zusammensetzung hergestellt wird, die als einen Teil der Dicarbonsäuren solche Säuren, wie Brommaleinsäure, Chlormaleinsäure, Chlordibromphthalsäure, Tetrachlorphthal-

009849/1883

säure, Tetrabromphthalsäure, 5,8-Endomethylen-5,6,7,8,9,9-hexachlor-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin-2,3-carbonsäureanhydrid oder dergleichen enthält. Die feuerhemmende Wirkung des vernetzten Harzes kann auch dadurch verstärkt werden, dass Chlor oder Brom enthaltende Dihydroxialkohole, wie 2-Chlor-1,3-propandiol, 2,2-Bis(bromäthyl)-1,3-propan-diol, 2,3-Dibrom-2-buten-1,4-diol oder andere Brom- oder Chlordiole in die ungesättigten Polyester eingearbeitet werden.

Die vernetzenden Verbindungen, die erfindungsgemäss verwendet werden, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ Gruppe enthalten. Starkflüchtige Verbindungen, die die $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{}$ Gruppe enthalten, wie Äthylen, Propylen, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, können brauchbare Vernetzungsmittel in dem erfindungsgemässen Verfahren sein, jedoch setzt ihre Verwendung den Einsatz von Hochdruckanlagen zur Durchführung der Vernetzung voraus.

Da aus praktischen Gründen das Harz bei oder nahe Atmosphärendruck vernetzt werden soll, werden vorzugsweise Vernetzungsmittel verwendet, die einen Siedepunkt von mindestens etwa 40°C haben. Die bevorzugten Vernetzungsmittel sind die vinylaromatischen Verbindungen, Vinylester niederer aliphatischer Säurer, d.h., Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, und Ester ungesättigter Säuren, die die $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{}$ Gruppen im Säurerest haben, wie Ester von Acryl- und Methacrylsäure.

Beispiele für vinylaromatische Verbindungen, die erfindungsgemäss verwendet werden können, sind Styrol, Vinyltoluol, Äthylstyrol, Propylstyrol, Äthylmethylstyrol, Vinylxylol, p-Phenylstyrol, Vinylnaphthalin und Divinylbenzol. Eine Verbesserung der feuerhemmenden Eigenschaften der vernetzten Harze kann dadurch erzielt werden, dass als Vernetzungsmittel eine Brom oder Chlor enthaltende vinylaromatische Verbindung

009849/1883

wie 2-Chlorstyrol, 3-Chlorstyrol, 4-Chlorstyrol oder deren Gemische, 2-Bromstyrol, 3-Bromstyrol, 4-Bromstyrol oder deren Gemische, Dichlorstyrole, wie 2,5-Dichlorstyrol und dergleichen verwendet werden.

Die Vinylester niederer aliphatischer Säuren, die als Vernetzungsmittel erfindungsgemäss geeignet sind, umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylcaproat und dergleichen. Die Chlor- und Bromderivate der Vinylester können ebenfalls verwendet werden, und ihre Einbeziehung verbessert allgemein die feuerhemmenden Eigenschaften des Harzprodukts.

Beispiele für Acrylester, die als Vernetzungsmittel geeignet sind, sind Methylacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methylalphachloracrylat, Methylalphabromacrylat und Alkylalpha-(2,3,3-trichlorallyl)-acrylat. Beispiele für Methacrylester, die geeignete Vernetzungsmittel darstellen, sind Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat und dergleichen. Acrylnitrile, wie Alphachloracrylnitril, Methacrylnitril, 2-(2,3,3-trichlorallyl)-acrylnitril und dergleichen sind ebenfalls brauchbare Vernetzungsmittel in dem erfindungsgemässen Verfahren.

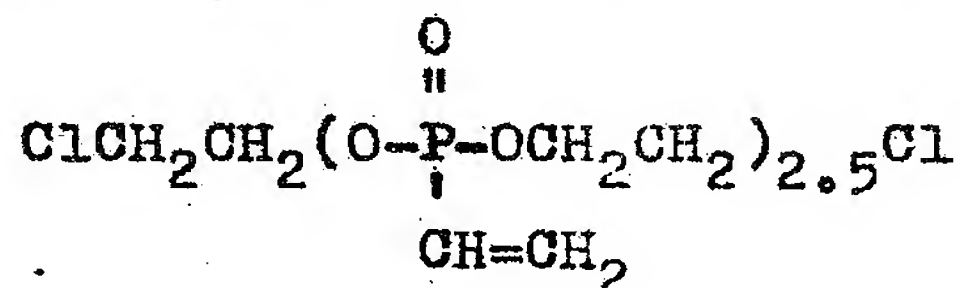
Unter einem Vinylpolyphosphonat wird eine polymere Verbindung der Formel (1) verstanden, in welcher n mindestens 2 ist. Vorzugsweise ist das Vinylpolyphosphonat unter etwa 70°C flüssig und in dem ungesättigten Polyester löslich. Die bevorzugten Vinylpolyphosphonatverbindungen sind solche Verbindungen, in denen n eine Zahl von etwa 2 bis etwa 6 ist. Die erfindungsgemässen Vinylpolyphosphonat-Vernetzungsmittel, die den polymerisierten Zusammensetzungen verbesserte physikalische und feuerhemmende Eigenschaften verleihen, werden nach einem neuen Verfahren hergestellt, das darin besteht, dass

009849/1883

Bis(2-chloräthyl)-vinylphosphonat in Gegenwart einer basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat oder dem entsprechenden Bicarbonat, Calciumhydroxid und dergleichen bei Temperaturen zwischen etwa 140 und etwa 250°C umgesetzt und das gebildete Äthylendichlorid entfernt wird. Die Kondensation kann abgebrochen werden, wenn die Menge an freigesetztem Äthylendichlorid dem gewünschten Kondensationsgrad entspricht. Alle Spuren von Acidität, die im Reaktionsprodukt zurückbleiben, können neutralisiert werden, indem eine kleine Menge eines Epoxids, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin und dergleichen in das Vinylpolyphosphonat eingeführt wird. Das neue Verfahren zur Herstellung der Vinylpolyphosphonate wird wie folgt durchgeführt:

Beispiel 1

1 Mol (233 g) Bis(2-Chloräthyl)vinylphosphonat, 1 g Natriumcarbonat und 20 mg Hydrochinon (zur Verhinderung einer Gelierung) wurden während 105 Minuten auf 186-190°C erhitzt; während dieser Zeit wurden 50,5 g Äthylendichlorid aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100°C unter einem Vakuum von 20 mm Hg eingedampft. Die Vakuumverdampfung führte zur Entfernung von weiteren 9,4 g Äthylendichlorid oder insgesamt 59,9 g. Dies entspricht der Bildung eines Kondensationsprodukts mit der Durchschnittsformel:



Geringe Mengen an sauren Nebenprodukten wurden aus dem Kondensationsprodukt durch Zugabe von 5 Gew.-% Epichlorhydrin und Erhitzen auf 100°C für 1,5 Std. entfernt.

Das Produkt war ein fast farbloses Öl mit einem Brechungsindex

009849/1883

dex von 1,4862 bei 25°C.

Analyse für:
$$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{P}}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_{2.5}\text{Cl}$$

Berechnet: P 18,0%; Cl 16,0%

Gefunden : P 17,0%; Cl 15,3%.

Das Kondensationsprodukt aus Bis(2-Chloräthyl)-vinylphosphonat ist ein brauchbares Vernetzungsmittel wegen der

$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\text{C}}$ -Gruppen, die entlang der $-(\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{P}}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ Polymerkette

verteilt sind. Das Polymer hat mindestens 2 $\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\text{C}}$ -Gruppen pro Molekül und ist deshalb ein wirksames Vernetzungsmittel.

Die Verbindungen der Formel (1), die am brauchbarsten sind, sind die flüssigen Verbindungen, in denen n bis zu durchschnittlich etwa 20 beträgt; es wird jedoch vorgezogen, Verbindungen zu verwenden, bei denen n unter etwa 6 liegt. Es tritt nur eine geringe Zunahme am Mengenverhältnis des Phosphors in der Verbindung ein, wenn n grösser als 6 wird, und die Viskosität nimmt zu, wenn n wächst. Die flüssigen Verbindungen mit mässiger Viskosität, die leicht in die Harzzusammensetzung eingearbeitet werden können, sind daher die bevorzugten Materialien in der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen der Formel (1) können in einem Mengenverhältnis von 0,1 bis 2000 Teile pro 100 Teile äthylenisch ungesättigtem Polyester, vorzugsweise jedoch von etwa 0,5 bis etwa 1000 Teile pro 100 Teile Polyester eingesetzt werden. Obgleich es möglich ist, den äthylenisch ungesättigten Polyester allein unter Verwendung der Vinylpolyphosphonatverbindungen zu vernetzen, wird es wegen der hohen Kosten dieses Materials vorgezogen, dieses mit einer Alkylen- oder Arylenverbindung der oben beschriebenen Art, die die $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Grup-

009849/1883

ORIGINAL INSPECTED

pe enthält, zu verschneiden. Die Alkylen- und Arylenverbindungen tragen zu der Vernetzung und auch zur Beibehaltung der Eigenschaften des vernetzten Harzes bei. Die die $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Gruppen enthaltenden Alkylen- oder Arylenverbindungen können in einem Mengenverhältnis von bis zu etwa 100 Teilen pro 100 Teile ungesättigtem Polyester und vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen ungesättigtem Polyester eingearbeitet werden.

Die Entflammbarkeit der erfindungsgemässen polymerisierten Zusammensetzungen hängt von der Menge Phosphor ab, die eingearbeitet worden ist. Es wurde gefunden, dass etwa 0,1 bis etwa 20 % Phosphor flammenhemmende Wirkung zeigen, jedoch wird es vorgezogen, etwa 0,5 bis etwa 15 % Phosphor in die Zusammensetzung einzuarbeiten. Der Einfluss des Phosphors auf die Entflammbarkeit des Harzes wird verstärkt, wenn die Zusammensetzung Halogene eingearbeitet enthält. Durch Einverleibung von Halogenen in die Zusammensetzung wird die Phosphormenge, die zur Erzielung einer bestimmten flammenhemmenden Wirkung erforderlich ist, geringer als bei Abwesenheit von Halogenen.

Die Gewichtsmenge an polymeren Phosphorverbindung der Formel (1), die zur Einverleibung einer bestimmten Menge Phosphor in die Harzzusammensetzung erforderlich ist, hängt von dem Kondensationsgrad des Vinylpolyphosphonat-Materials, d.h., von der Grösse des Faktors n ab. Wenn $n = 2$ ist, enthält die Vinylpolyphosphonatverbindung 16,9 % Phosphor, wenn n jedoch = 5 ist, enthält das Vinylpolyphosphonat 20,2 % Phosphor. Der hohe Phosphorgehalt der polymeren Verbindungen ist ein Vorteil gegenüber den monomeren Verbindungen, die nur 13,3 % Phosphor enthalten.

Die Vielzahl der $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Gruppen in der Vinylpolyphosphonatverbindung ermöglicht es, den Polyester mit einer geringeren Menge an Vernetzungsmittel zu vernetzen.

009049/1883

ORIGINAL INSPECTED

Die polymerisierbare Zusammensetzung wird unter Verwendung eines freie Radikale bildenden Initiators vernetzt. Jeder beliebige freie Radikale bildende Initiator, der als wirksamer Initiator für Vinylpolymerisationen bekannt ist, kann in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden. Dabei sind nur katalytische Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5,0 Gew.-% des Initiators, bezogen auf die Zusammensetzung, erforderlich. Zu den freie Radikale bildenden Initiatoren, die erfindungsgemäss brauchbar sind, gehören auch ultraviolette Strahlung, insbesondere bei Zugabe eines Photosensibilisators, wie Benzoin; organische Peroxide, wie z.B. tertiäre Butylperoxide, Cumylperoxid, Benzoylperoxid und Lauroylperoxid; Hydroperoxide, wie z.B. Cyclohexylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid; Persäuren und Perester, wie z.B. Peressigsäure, tert.-Butylperisobutyrat, Äthyl-tert.-Butylperoxalat und tert.-Butylperbenzoat; Percarbonate, wie z.B. Diäthylperoxidicarbonat, und Diisopropylperoxidicarbonat; Azonitrile, wie z.B. 2,2'-Azobisisobutyronitril und 2-Cyan-2-propylazoformamid; Azoverbindungen, wie z.B. Triazobenzol, Azobisisobutyramidin und Phenylazotriphenylmethan, sowie Ketonperoxide, wie z.B. Methyläthylketonperoxid und Methylamylketonperoxid. Wirksame Aktivatoren und Promotoren in Verbindung mit den Ketonperoxid-Initiatoren sind Kobalt, Vanadin oder deren Gemische in Form ihrer Salze oder Komplexe, wie z.B. als Äthylhexoat, Naphthenat oder Acetylacetonate, und in Verbindung mit den Acylperoxiden sind es N,N-Dialkylarylamine, wie z.B. Diäthylanilin, und aliphatische Thiole, wie z.B. Laurylmerkaptan.

Die Auswahl des Initiators ist für den Fachmann kein Problem und hängt von den Zeit- und Temperaturbedingungen ab, unter denen die Vernetzung erfolgen soll.

Die Temperatur, bei der die Vernetzung erfolgt, hängt von der Natur des ungesättigten Polyesters, dem verwendeten Vernetzungsmittel und dem ausgewählten freie Radikale bildenden Initiator

009849/1883

ab. Die Vernetzung erfolgt im allgemeinen zwischen etwa 0°C und etwa 200°C , vorzugsweise jedoch zwischen etwa 15°C und 150°C .

Die Vernetzung tritt im allgemeinen bei Umgebungsdruck ein, jedoch können höhere Drücke angewendet werden oder erforderlich sein, wenn das Vernetzungsmittel stark flüchtig ist. Es wird vorgezogen, ein Vernetzungsmittel zu verwenden, das einen Siedepunkt über etwa 40°C hat, um die Notwendigkeit einer Reaktion unter überatmosphärischem Druck zu vermeiden, jedoch können Vernetzungsmittel mit Siedepunkten unter 40°C verwendet werden.

Die physikalischen und flammenhemmenden Eigenschaften der durch die Polymerisation der erfindungsgemässen Zusammensetzungen gebildeten Harze können durch Einverleibung von Füllstoffen, Pigmenten, wie Kieselsäure, Glasfasern, Glasgewebe, Tonen oder anderen Materialien verbessert werden, wie sie normalerweise zur Verbesserung der Eigenschaften von Polyesterharzen eingesetzt werden. Die Zugabe von etwa 0,5 bis etwa 10% Antimonoxid zu den polymerisierbaren Zusammensetzungen kann dazu dienen, die flammenhemmenden Eigenschaften der Harzzusammensetzung zu verbessern.

Die vorteilhaften Eigenschaften der durch Polymerisation der erfindungsgemässen Zusammensetzungen gebildeten Harze werden anhand der nachstehenden Beispiele demonstriert. In diesen Beispielen beziehen sich alle Mengenangaben auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 2

Die nachstehenden Polyesterharz-Zusammensetzungen wurden wie folgt hergestellt. Zu 28 g einer Zusammensetzung aus einem handelsüblichen Polyester (hergestellt durch Polyveresterung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid

009849/1883

und 2,1 Mol Propylenglycol bis auf eine Säurezahl von weniger als 50), und Vernetzungsverbindungen wurden 0,5 g eines aus 0,25 g Benzoylperoxid und 0,25 g Trioresylphosphat bestehenden Katalysators gegeben. Die 0,5 g Katalysator wurden in die Zusammensetzung eingemischt, und die Test-Formlinge wurden gegossen. Die Formlinge wurden 2 Stunden bei 80°C gehärtet. Die Entflammbarkeit der Formkörper wurde nach einer Methode bestimmt, die auf der Testmethode HLT-15 (Encyclopedia of Polymer Science, Bd. 7, S.6, 1967) beruht. Die Versuchsergebnisse erhalten eine Bewertung von 0 bis 100. Die Note 0 bezeichnet die am leichtesten entflammbaren und die Note 100 die am schwersten entflammbaren Harze. Die Härte wurde nach der Barcol-Härtemethode unter Verwendung eines Barcol-Impressors, Modell TYZJ 934,1 bestimmt.

Tabelle I

<u>Komponente</u>	<u>Probe 1</u>	<u>Probe 2</u>	<u>Probe 3</u>	<u>Probe 4</u>
Polyester, g	17	14,75	17	14,75
Styrol, g	11	13,25	8	7,25
Produkt Beispiel 1, g	0	0	3,0	6,0
Barcol-Härte	45	41	46	45*
HLT-15-Entflammbarkeits-index	0	0	60	80

* Nach 4 Std. Nachhärtung bei 120°C.

Wie Tabelle I zeigt, verleihen die Vinylpolyphosphonate der vorliegenden Erfindung den vernetzten Polyesterharzen feuerhemmende Wirksamkeit und liefern dabei ein Harz mit einer Härte, die der eines styrolvernetzten Harzes vergleichbar ist.

Beispiel 3

Polyesterzusammensetzungen wurden nach dem Verfahren des Beispiels 2 zubereitet, wobei ein handelsüblicher Polyester verwendet wurde, der durch Polyveresterung von Chlorensäure (chlorendic acid), Fumarsäure und Glycol hergestellt worden

009849/1883

war. Alle Giessproben erhielten eine Bewertung von 100 in dem HLT-15-Test.

Die unter Verwendung der Vinylpolyphosphonate von Beispiel 1 hergestellten Formkörper hatten höhere Barcol-Härte-Werte. Die unter Verwendung des Produkts von Beispiel 1 hergestellten Formkörper zeigten ein bemerkenswertes Mass an Intumescenz beim Erhitzen im Flammentest. Die Intumescenz erzeugte auf den Formkörpern eine dicke Schicht Kohle, die sie vor dem weiteren Einfluss der Hitze zu schützen schien.

Beispiel 4

Die nachstehenden Zusammensetzungen wurden hergestellt und bei Raumtemperatur mittels 36-stündiger ultravioletter Bestrahlung polymerisiert:

	<u>Probe 1</u>	<u>Probe 2</u>	<u>Probe 3</u>	<u>Probe 4</u>
Teile Produkt Beispiel 1	100	100	100	100
Teile Polyester *	0	5	10	20

* Handelsüblicher Polyester, hergestellt durch Polyveresterung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 2,1 Mol Propylenglycol auf eine Säurezahl von weniger als 50.

Alle vier Zusammensetzungen polymerisierten und bildeten harte, feste, wärmehärtende, feuerhemmende Polymeren. Die den äthylenisch ungesättigten Polyester enthaltenden Zusammensetzungen bildeten Harze, die weniger spröde waren als die durch Homopolymerisation des Produkts von Beispiel 1 gebildeten Harze.

Die nachstehenden äthylenisch ungesättigten Polyesterzusammensetzungen wurden polymerisiert und nach der Methode von Beispiel 2 getestet.

009849/1983

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 5

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 0,3 Mol reinem Tetrabromphthalsäureanhydrid, 0,7 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 2,2 Mol Butylenglycol auf eine Säurezahl unter 50) wurden 8 g Styrol und 3 g des Produkts von Beispiel 1 gegeben. Die Zusammensetzung polymerisierte bei Zugabe von 0,5 g eines aus 0,25 g Benzoylperoxid und 0,25 g Tricresylphosphat bestehenden Katalysator und 2-stündiger Härtung bei 80°C.

Beispiel 6

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 0,5 Mol Phthalsäureanhydrid, 0,5 Mol Bernsteinsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 2,1 Mol Äthylenglycol auf eine Säurezahl unter 50) wurden 7 g p-Chlorstyrol und 4 g des Produkts von Beispiel 1 gegeben. Die Zusammensetzung wurde durch Zugabe von 0,25 g tert. Butylperbenzoat und 10-stündige Härtung bei 80-100°C polymerisiert.

Beispiel 7

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 1 Mol Itaconsäureanhydrid, 1 Mol 5,8-Endomethylen-5,6,7,8,9,9-hexachlor-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin-2,3-carbonsäureanhydrid und 2,2 Mol Diäthylenglycol auf eine Säurezahl unter 50) wurden 8 g Styrol und 3 g des Produkts von Beispiel 1 gegeben. Die Zusammensetzung polymerisierte bei Zugabe von 1 g eines aus 0,5 g Benzoylperoxid und 0,5 g Tricresylphosphat bestehenden Katalysators und 6-stündiger Härtung bei 80°C.

Beispiel 8

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 1 Mol Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 1 Mol Tumasäure und 2,2 Mol Butylenglycol auf eine Säurezahl unter 50) wurden 6 g Vinylacetat und 5 g des Produkts von Beispiel 1 gegeben. Die

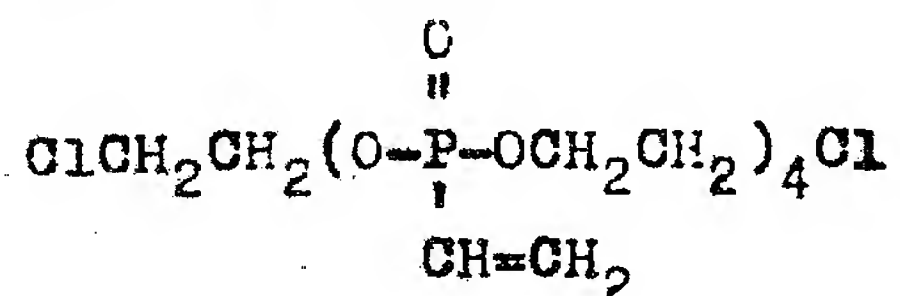
009849/1003

ORIGINAL INSPECTED

Zusammensetzung wurde durch Zugabe von 2% Methyläthylketon-peroxid, 0,2 % Kobaltnaphthenat, 0,2 % Vanadinnaphthenat und 0,05 % Diäthylanilin polymerisiert. Die Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur gehalten, bis sie gehärtet hatte.

Beispiel 9

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Linolensäure, 0,5 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 Mol Glycerin auf eine Säurezahl unter 75) wurden 5 g Äthylacrylat und 6 g eines Vinylpolyphosphonats der Formel

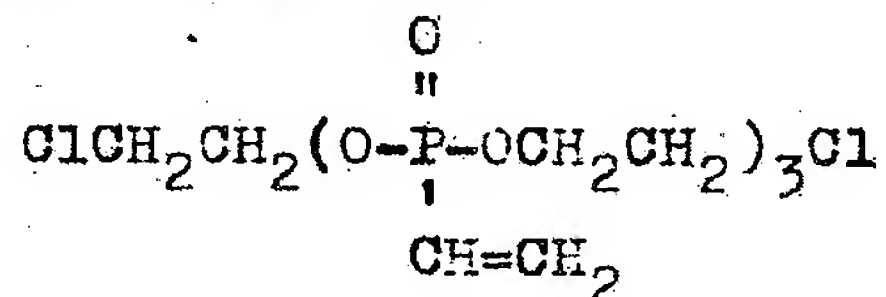


gegeben.

Die Zusammensetzung wurde durch Zugabe von 0,5 g Azobisisobutyronitril polymerisiert und 24 Stunden bei 70-100°C gehärtet.

Beispiel 10

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 2 Mol Adipinsäure, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 3,2 Mol Propylenglycol bis zu einer Säurezahl unter 50) wurden 1 g Divinylbenzol, 5 g Dichlorstyrol und 5 g eines Vinylpolyphosphonats der folgenden Formel



gegeben.

009849/1883

Die Zusammensetzung wurde durch Zugabe von 0,5 g Benzoylperoxid polymerisiert; dann wurde sie 16 Std. bei 100°C gehärtet.

Beispiel 11

Zu 17 g eines Polyesters (hergestellt durch Polyveresterung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid, 1,2 Mol 2,2-Bis(Brommethyl)-1,3-propandiol und 1 Mol Propylen-glycol bis auf eine Säurezahl unter 50) wurden 7 g Styrol, 4 g des Produkts von Beispiel 1 und 9 g zerhacktes Glasfaser-vlies gegeben. Die Zusammensetzung wurde durch Zugabe von 0,3 g Benzoylperoxid polymerisiert und in einer Presse 30 Minuten bei 110-130°C gehärtet, um ein hartes Laminat zu erhalten.

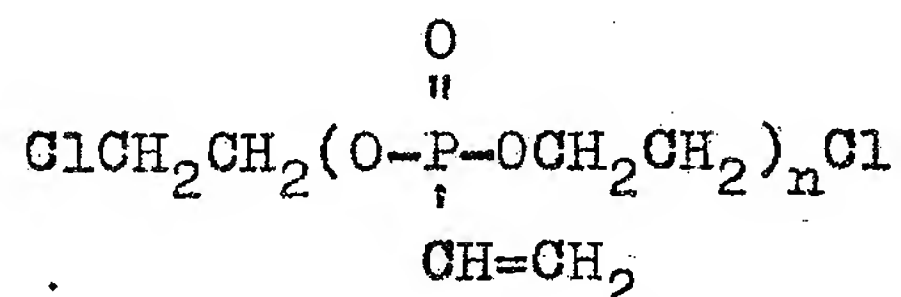
Die polymerisierten Zusammensetzungen gemäss der Erfindung sind im allgemeinen harte Harze und besitzen physikalische Eigenschaften, die denen der $\text{CH}_2=\text{CH}-$ vernetzten Polyesterharze vergleichbar sind.

009849/1883

ORIGINAL INSPECTED

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

10 Polymerisierbare Zusammensetzung aus einem äthylenisch ungesättigten Polyester und $\text{CH}_2=\text{CH}-$ -Gruppen enthaltenden, vernetzenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil dieser vernetzenden Verbindungen aus Vinylpolyphosphonaten der Formel



besteht, in welcher n eine Zahl von mindestens 2 ist.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, bestehend aus (a) 100 Teilen eines ungesättigten Polyesters und (b) 0,5 bis 1000 Teilen eines Vinylpolyphosphonats der in Anspruch 1 angegebenen Formel.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bestehend aus (a) 100 Teilen eines ungesättigten Polyesters, (b) 0,5 bis 1000 Teilen eines Vinylpolyphosphonats der in Anspruch 1 angegebenen Formel und (c) bis zu 100 Teilen einer monomeren Verbindung, die mindestens eine $\text{CH}_2=\text{CH}-$ -Gruppe enthält.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als die monomere Verbindung Styrol, Divinylbenzol, Chlorstyrol, Vinylacetat, Äthylacrylat oder Dichlorstyrol enthält.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vernetzenden Verbindungen einen Siedepunkt über

009849/1883

etwa 40°C haben.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester das Produkt einer Polyveresterung von Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Propylenglycol oder Chlorensäure, Fumarsäure und Glycol oder Tetrabromphthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Butylenglycol oder Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Äthylenglycol oder 5,8-Endomethylen-5,6,7,8,9,9-hexachlor-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin-2,3-carbonsäureanhydrid und Diäthylenglycol oder Tetrachlorphthalsäure, Fumarsäure und Butylenglycol oder Phthalsäureanhydrid, Linolensäure, Maleinsäureanhydrid und Glycerin oder Adipinsäure, Maleinsäureanhydrid und Propylenglycol ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man einen äthylenisch ungesättigten Polyester mit Vernetzungsmitteln, die die $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Gruppe enthalten und mindestens zum Teil Vinylpolyphosphonate der in Anspruch 1 angegebenen Formel sind, in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators umsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man 100 Teile des Polyesters mit 0,5 bis 1000 Teilen der vernetzenden Verbindung der angegebenen Formel und gegebenenfalls mit bis zu 100 Teilen einer monomeren Verbindung, die mindestens eine $\text{CH}_2=\text{CH}-$ Gruppe enthält, umsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyester einer der in Anspruch 6 angegebenen Polyester verwendet wird.

Für

Stauffer Chemical Company

009849/1883


Rechtsanwalt